云 南 植 物 研 究 1989; 11(3): 263—266
Acta Botanica Yunnanica

米团花的化学成分研究

浦湘渝　　周　俊

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要　从米团花（*Leucosceptrum canum* Smith）鲜叶中分到三个化学成分，经光谱测定和化学反应已确定它们的化学结构分别为异香紫苏醇（isosclaveol）Ⅰ；柳穿鱼黄素（pectolinarigenin）Ⅱ；β-谷甾醇(β-sitosterol)Ⅲ。其中化合物Ⅰ为新的天然存在的labdane类型二萜化合物。

关键词　米团花；二萜；黄酮

米团花（*Leucosceptrum canum* Smith）为唇形科米团花属植物，该属植物均此一种，产于我国云南、四川和西藏东南部，是一种蜜源植物。但其化学成分至今未见报道。我们将米团花的乙醇抽提物的乙醚萃取部分经硅胶柱层析分离纯化后得到三个化合物，经光谱测定和化学反应确定了它们的化学结构分别为异香紫苏醇（isosclarol）Ⅰ；柳穿鱼黄素(pectolinarigenin) Ⅱ； β-谷甾醇(β-sitosterol) Ⅲ。其中化合物Ⅰ为新的天然存在的labdane类型的二萜化合物。

化合物Ⅰ：为无色片状结晶，mp 133℃，MS出现分子离子峰m/z 308 及碎片离子峰290，273，177， 结合元素分析得分子式 $C_{20}H_{36}O_2$。^1H NMR 中出现了 0.75，0.77，0.86，1.14，1.26（各3H， s），表示该化合物存在5个甲基， 5.06，5.23，5.83，5.87及红外光谱中出现在1640，914 cm^{-1}提示该化合物含有一个末端双键，^{13}C NMR δ：74.9，74.0的出现及红外光谱出现在3325 cm^{-1} 表示出该化合物含有羟基。化合物Ⅰ的乙酰化物 ^1H NMR δ ($CDCl_3$)：1.95，2.00 证实了该化合物含有二个羟基。以上所述该化合物属于二环二萜醇类化合物。

早期已有人从*Dacrydium*的一些植物中得到此类化合物——香紫苏醇（sclareol）[1,2,3]，它的分子量及 IR；^1H NMR；^{13}C NMR 与化合物Ⅰ极为相似，仅仅是熔点和 ^{13}C NMR的C_{13}位和C_{16}位的δ值出现差异。化合物Ⅰ的C_{13}、C_{16} 位明显地向低场位移了0.9和3.3 ppm，而这样大的差异使我们考虑到是否是化合物Ⅰ的C_{13}位羟基和 C_{16}位的甲基在空间的排列不同而出现的结果。化合物Ⅰ的旋光度测定证实了我们的推测是正确的，sclareol的熔点为104—106℃，$[\alpha]_D^{20}$ $-6.2°$， 而化合物Ⅰ的熔点为133℃，$[\alpha]_D^{15}$ $+15.8°$，证明了它们是极为相似的化合物，仅仅是原子在空间的排列不同。因此，化合物Ⅰ是sclareol的非对映异构体。sclareol的C_{13}位是S构型，而化合物Ⅰ的C_{13}

1988-05-17收稿

位应为R构型，该化合物首次从植物中分离到。

化合物Ⅱ：浅黄色针状结晶，mp 222—223℃，MS(m/z)：314，299，283，167，结合元素分析得分子式 $C_{17}H_{14}O_6$，$IR\nu_{max}$：3420，1586，1515 cm^{-1} 出现了强吸收峰，提示了该化合物存在着羟基和芳环，827cm^{-1} 的特征吸收峰的出现证明芳环上的取代是AA′BB′系统取代。^{1}H NMR在3.99，3.75出现了二个甲氧基信号，根据MS的108的碎片离子峰的出现可以确定芳环上的取代基是一个甲氧基，而6.95（1H，C_8-H)，6.90（1H，C_3-H）提示了羟基没有连接在C_3和C_8位，只能连接在C_5，C_6，C_7位。UV（CH_3OH）在276和332nm处出现了强吸收峰，加入三氯化铝试剂后测定分别向长波处位移了18和24 nm，证明了化合物Ⅱ中的羟基是连接在C_5，C_7位上，而OCH_3是连接在C_6位上，^{13}C NMR已证实了这一推断。^{1}H NMR 出现在7.96，7.08，6.95，6.90更进一步证实了该化合物的芳环取代是以AA′BB′系统存在，根据一系列的光谱数据综合分析，化合物Ⅱ应为pectolinarigenin[4]。^{13}C NMR数据见表1。

化合物Ⅲ为β-sitosterol。

表1　各化合物的^{13}C NMR化学位移(δ, ppm)

Table 1　Carbon-13 chemical shifts of the compounds

C	Ⅰ	sclareol	Ⅱ	pectolinarigenin
1	39.7	39.4		
2	18.5	18.2	163.0	163.0
3	42.0	41.7	102.7	102.8
4	33.4	33.0	181.9	181.3
5	56.0	55.8	152.5	153.4
6	19.1	18.7	131.2	131.2
7	45.1	44.7	156.9	157.0
8	74.9	74.5	94.0	94.0
9	62.0	61.5	152.1	152.1
10	39.2	38.9	104.0	103.9
11	20.5	20.1	122.6	122.7 C-1′
12	44.1	43.8	127.8	127.9 C-2′,6′
13	74.0	73.1	114.2	114.3 C-3′,5′
14	145.2	146.6	162.0	162.0 C-4′
15	111.8	110.5	55.4	55.3 6-OCH_3
16	29.3	26.0	59.6	59.6 4-OCH_3
17	24.4	24.0		
18	33.2	33.0		
19	21.5	21.2		
20	15.3	15.1		

sclareol　　iso-sclareol　　pectolinarigenin

实 验 部 分

熔点用微量显微熔点仪测定，未经校正；紫外光谱用 UV-210A 型仪测定；红外光谱用IR-450型仪测定；核磁共振光谱用WH-90型，Bruker-400 型仪测定；质谱用 Finnigan-4510型仪测定；旋光度用jAsco J-20仪测定。

将昆明西山采集的米团花鲜叶10 kg用工业乙醇冷浸三次，浓缩乙醇液得到乙醇抽提物1220 g，加入2000ml水稀释后用石油醚、乙醚分别于分液漏斗中萃取，得到乙醚提取物210 g。将乙醚提取物进行硅胶柱层析分离纯化，洗脱剂为石油醚-丙酮梯度洗脱；展开剂为石油醚-丙酮（7 ∶ 3）；石油醚-醋酸乙酯（8 ∶ 2）；显色剂：10% H_2SO_4 乙醇溶液。

化合物Ⅰ：无色片状结晶，mp 133℃，分子式$C_{20}H_{36}O_2$，元素分析（%）：计算值C 77.9，H 11.7；实测值C 78.82，H 12.23。MS m/z (EI，70eV)：308，290，273，257，192，177，137。IRν_{max}（cm^{-1}）：3325，2925，1640，1455，1380，1187，914。^{1}H NMR δ ($CDCl_3$)：0.75，0.77，0.86，1.14，1.26（各3H，s，CH_3 × 5），3.22 (2H，br，OH × 2，重水交换后消失）；5.06，5.23 (2H，dd，J = 12Hz J = 18Hz，-CH = CH_2)；5.83，5.87(1H，dd，J = 10.8 Hz，J = 10.7 Hz，-CH = CH_2)。乙酰化物 MS m/z（EI，70 eV)：392，333，318，274，204，191，177，137。^{1}H NMR δ ($CDCl_3$)：0.77，0.79，0.85，1.44，1.52（各3H，s，CH_3 × 5）；1.95，2.00（各3H，s，OAc × 2）；2.60（1H，d）；5.13，5.16 (2H，dd，J = 11.4 Hz，J = 18 Hz，-CH = CH_2)；5.63，5.98 (1H，dd，J = 11 Hz，J = 10.9 Hz，-CH = CH_2)，^{13}C NMR数据见表 1 。

化合物Ⅱ：浅黄色针状结晶，mp 222—223℃，分子式$C_{17}H_{14}O_6$，元素分析（%）：计算值C 64.96，H 4.49；实测值C 65.40，H 4.57。MS m/z (EI，70 eV)：314，299 (M-CH_3)，283 (M-OCH_3)，271，181，167，133，108。IRν_{max} cm^{-1}：3470，1663，1630，1586，1515，1466，1376，1167，827。UVλ（CH_3OH)：276，332，加三氯化铝试剂后位移到294，356。^{1}H NMR δ（C_5D_5N）：3.75，3.99（各3H，s，OCH_3 × 2），6.90 (1H，s，C_3-H)，6.95 (1H，s，C_8-H)，7.08 (2H，d，J = 7Hz)，7.96 (2H，d，J = 7Hz，芳环质子AA′BB′系统)，13.4(OH，重水交换后消失），^{13}C NMR见表 1 。

化合物Ⅲ：无色片状结晶，mp 137℃，分子量414，IR 及薄层层析均与β-谷甾醇一致。

参 考 文 献

1 Almqvist Sven-olof, et al. *Acta Chimica Scandinavica* 1975; B **29**: 695—702
2 Giles J A, et al. *Tetrahedron* 1962; **18**: 169—176
3 Buckwalter Brian L, et al. *Hevetica Chmica Acta* 1975; 58: 1567—1573
4 Harborne J B, Mabry T J. The flavonoids advances in research. Chapman and Hall ltd. 1982: 56

STUDIES ON THE CHEMICAL COMPONENTS FROM LEUCOSCEPTRUM CANUM

Pu Xiangyu, Zhou Jun

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Three compounds were isolated from fresh leaves of *Leucosceptrum canum* Smith. Their chmical structures were determined by spectra data and chemical reactions as isosclareor Ⅰ, pectolinarigenin Ⅱ, and β-sitosterol Ⅲ, respectively. Among them Ⅰ is a new natural terpinoid possessing labdane type.

Key words *Leucosceptrum canum*; Labdane diterpenoid; Flavonoid